

УДК 543.08:621.384.8

МЕТОДЫ И АППАРАТУРА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ НА УЭХК

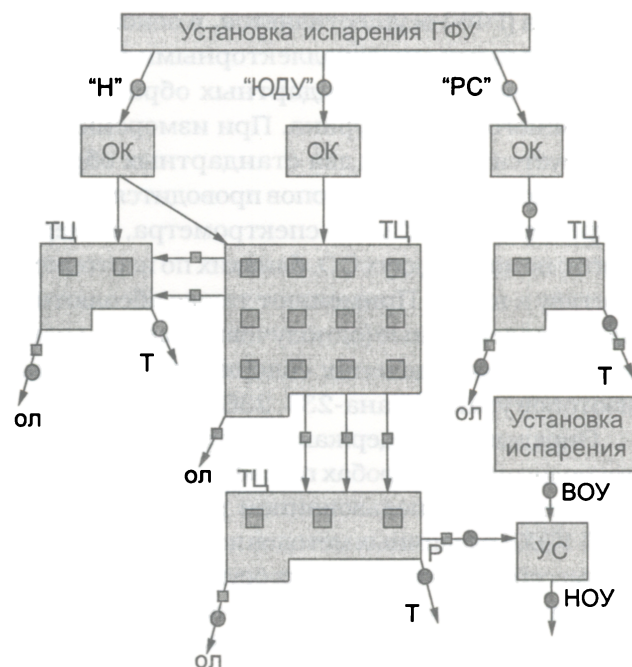
А.В.Сапрыгин, В.М.Голик, В.А.Калашников, Б.Г.Джаваев, И.С.Израилевич,
О.В.Елистратов, С.В.Голик, С.А.Трепачев, С.Л.Иванов, Д.В.Пирогов
Уральский электрохимический комбинат
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2
czl@ueip.ru

В статье описаны масс-спектрометрические методы анализа, используемые на УЭХК при технологическом и товарном контроле. Подчеркнуты преимущества методов газовой масс-спектрометрии, в сравнении с другими существующими методами анализа, при технологическом контроле процесса разделения изотопов урана. Описаны аналитические характеристики масс-спектрометрических методов анализа, применяемых при контроле качества товарной продукции - обогащенного гексафторида урана, в том числе с использованием стремительно развивающейся в последнее время масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

В настоящее время Центральная заводская лаборатория УЭХК обладает уникальным парком различного масс-спектрометрического оборудования, используемого как для аттестации товарной продукции комбината – гексафторида урана, обогащенного по урану-235, так и для проведения технологического контроля всего процесса центробежного разделения изотопов.

В связи со специфичностью технологического процесса разделения изотопов для его контроля используются только газовые масс-спектрометры, в основном, серии МИ-1201, располагаемые в филиалах масс-спектрометрической лаборатории ЦЗЛ в непосредственной близости к технологическому оборудованию. Отбор проб гексафторида урана для анализа изотопного состава и содержания примесей проводится "на потоке" с помощью газопроводов, соединяющих технологические коммуникации с масс-спектрометрическим оборудованием. На рисунке приведена укрупненная принципиальная технологическая схема с указанием точек масс-спектрометрического и гамма-спектрометрического контроля. Представленные данные наглядно демонстрируют, что для контроля наиболее важных технологических точек (всех входящих и выходящих потоков) используются масс-спектрометрические методы анализа, обладающие, в сравнении с

гамма-спектрометрическими методами, большей точностью измерений.



Система контроля технологического процесса обогащения урана на УЭХК:

ОК - очистительный каскад; ол - отвальный поток ГФУ;
Т - товарный ГФУ; Р - разбавитель; УС - установка смешения;
ТЦ - технологический цех; Н, РС, ЮДУ - разновидности
сырьевого ГФУ; ■ - точка контроля концентрации урана-235
с помощью сцинтилляционных гамма-спектрометров (ИМД);
● - точки масс-спектрометрического контроля концентрации
урана-234, -235, -236 и содержания примесей

В целом, масс-спектрометрическая лаборатория ЦЗЛ, используя несколько десятков газовых масс-спектрометров, большая часть которых работает в автоматическом круглосуточном режиме, осуществляет контроль более 20 технологических потоков. Периодичность анализов в зависимости от точки контроля составляет от 1 часа до 8 часов. Погрешность анализа содержания урана-235 составляет не более 0,1 отн. %, урана-234 и урана-236 – не более 2+3 отн. %. В большинстве контролируемых потоков проводится также определение содержания летучих фторидов элементов-примесей: молибдена, вольфрама, кремния, бора, фосфора, ванадия, хрома, а также воздушных примесей, фтора, фтористого водорода и др. Предел обнаружения примесей составляет не менее $10^{-5}\%$ мол., погрешность анализа – не более 20 отн. %. Общее количество масс-спектрометрических анализов, выполняемых при технологическом контроле за один год, составляет более 120 тысяч, в том числе около 20 тыс. определений содержания примесей. Получаемые результаты измерений передаются в Главный диспетчерский пульт, что позволяет оперативно контролировать и управлять процессом обогащения урана.

Определение содержания изотопов урана-234, 235 и 236 в технологических пробах гексафторида урана (ГФУ) осуществляется, в основном, относительноными многоколлекторными методами с использованием стандартных образцов (СО) изотопного состава урана. При измерениях используется один или два стандартных образца. Расчет содержания изотопов проводится с учетом эффекта "памяти" масс-спектрометра, измеряемого с помощью двух СО, близких по изотопному составу к пробе. Применяют также абсолютные одно-коллекторные (однолучевые) методы измерения для определения содержания минорных изотопов урана: урана-234, 236.

Определение содержания летучих примесей в технологических пробах гексафторида урана осуществляют с использованием разработанных в ЦЗЛ УЭХК различных методов концентрирования примесей и устройств для их осуществления, с помощью которых увеличивают чувствительность газовых масс-спектрометров в 10^2 – 10^3 раз, снижая пределы обнаружения примесей до 10^{-5} – $10^{-6}\%$ мол.

Масс-спектрометрические методы и оборудование используют также для определения изотопного и элементного состава товарной продукции комбината – обогащенного UF_6 . Необходимо отметить, что большая часть анализов обогащенного ГФУ на соответствие требованиям россий-

ских ТУ и международных спецификаций ASTM выполняется именно с помощью масс-спектрометрических методов, которые, особенно в последние годы стремительного развития масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, все более вытесняют другие методы анализа (химико-спектральные, радиометрические и т.д.).

Для проведения анализов товарного ГФУ проводится представительный отбор пробы из заполненного транспортного контейнера в жидкой фазе (расплавленного и выдержанного в течение нескольких часов для гомогенизации ГФУ) в специальную пробоотборную емкость ($V = 0,25$ л). Масса пробы составляет 300+400 г. Затем проба поступает на участок расфасовки проб в ЦЗЛ, где на специальной пробоотборной установке, разработанной в ЦЗЛ УЭХК и снабженной дозатором со смотровым стеклом из прозрачного лейкосапфира и помещенной в термостатированный бокс, проба жидкого ГФУ разливается в лабораторные пробоотборники для масс-спектрометрического и других видов анализов, выполняемых в ЦЗЛ.

Определение содержания изотопного состава урана в товарном ГФУ (^{234}U , ^{235}U , ^{236}U и ^{238}U) проводят масс-спектрометрическими методами анализа с использованием самых современных масс-спектрометров ведущих мировых производителей аналитического оборудования: многоколлекторных термоионизационных масс-спектрометров MAT-262 (фирма Thermo Finnigan), многоколлекторных масс-спектрометров с ионизацией электронным ударом – MAT-281 (Thermo Finnigan) и МИ-1201 (ОАО Selmi), а также многоколлекторного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой – Axiom (Thermo Elemental).

Методики выполнения измерений разработаны на УЭХК и оформлены в виде отраслевых инструкций. Методика измерения изотопного состава ГФУ с использованием многоколлекторного приемника ионов является международно признанной и включена по представлению ЦЗЛ УЭХК в сборник стандартов ASTM под номером C 1428-99.

При выполнении измерений используются Государственные стандартные образцы изотопного состава урана, изготавливаемые в ЦЗЛ УЭХК.

Относительная погрешность определения ^{235}U в диапазоне его содержания от 0,7 до 5 % не превосходит 0,07 %, а для ^{234}U и ^{236}U в диапазоне от 0,001 до 0,05 % не превосходит 1+2 %.

Газовый масс-спектрометр используется на участке контроля товарной продукции также для

определения содержания некоторых летучих примесей в UF_6 . Определение примесей проводится с использованием установки концентрирования примесей. В данной установке, размещаемой в области высокого вакуума за дозирующим клапаном системы напуска газового масс-спектрометра, проводят частичное удаление гексафторида урана путем его конденсации при температуре 190–220 К. При этом определяемые примеси, имеющие более высокие значения температур кипения, по сравнению с ГФУ, свободно поступают в источник ионов масс-спектрометра. Метод является относительным: при измерениях используются ГСО состава гексафторида урана (калибровочные смеси), изготавливаемые в ЦЗЛ УЭХК.

Установка концентрирования примесей разработана и изготавливается на УЭХК. Методика измерений оформлена в виде отраслевой инструкции. Диапазон измерений молярной доли примесей составляет 10^{-2} – $10^{-6}\%$. Относительная погрешность измерений не превышает 20 %. Масс-спектрометрический способ определения примесей и устройство установки концентрирования защищены патентом РФ.

Необходимость использования данного метода анализа обусловлена, в первую очередь, аттестацией ГФУ, в соответствии с требованиями ТУ и спецификаций на сырьевой и обогащенный уран, на содержание легких органических соединений: углеводородов, хлоруглеводородов, частичнозамещенных галоидоуглеродов. Данный метод успешно может быть использован также для определения содержания примесей, образующих летучие фториды: WF_6 , MoF_6 , CrO_2F_2 , PF_5 , POF_3 , SiF_4 , BF_3 и др.

Определение состава и содержания в пробах товарного и технологического гексафторида урана "тяжелых" органических соединений, например, фторуглеродов (ФУ) с молекулярной массой от 500 до 1500 а.е.м., проводят с помощью хромато-масс-спектрометра MAT-95XL (ThermoFinnigan) по разработанной в ЦЗЛ УЭХК методике анализа. Несмотря на то, что спецификации и технические условия не регламентируют содержание фторуглеродов в ГФУ, проведение такого контроля часто является необходимым вследствие возможного влияния ФУ на надежность работы газоцентрибегового оборудования. Для проведения анализа фторуглеродов выполняют специальную пробоподготовку: гидролиз UF_6 , экстракцию ФУ из раствора уранилфторида и отделение экстракта от UO_2F_2 . Экстракт вводят в масс-спектрометр через газовый хроматограф. Регистрация масс-

спектров ФУ осуществляется в режиме химической ионизации газа с одновременной подачей в область ионизации газа-реагента – изобутана.

Использование газовой масс-спектрометрии в ЦЗЛ УЭХК не ограничено только анализом летучих соединений урана. В ЦЗЛ в течение длительного времени исследовались условия микрофторирования твердых соединений урана атомарным фтором с целью их последующего анализа с помощью газового масс-спектрометра. В результате исследований разработана методика определения содержания примесей, способных, как и сам уран, образовывать летучие фториды в твердых соединениях урана, например, закиси-окиси урана. Фторирование проводится в специальном устройстве, размещаемом в системе ввода пробы газового масс-спектрометра. После газового анализа продуктов фторирования расчет начального содержания примесей проводят с учетом индивидуальных коэффициентов фторирования.

ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината стала одной из первых в отрасли лабораторией, где для рутинных анализов стали широко применяться методики, разработанные на основе использования масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Со времени приобретения первого масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой SOLA фирмы FINNIGAN MAT в 1993 г. специалисты ЦЗЛ накопили большой опыт в применении этого оборудования для анализа различных урановых и не урановых материалов.

В настоящее время в парк аналитического оборудования ЦЗЛ УЭХК входят несколько масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой: три масс-спектрометра ELAN-6000 и один масс-спектрометр ELAN DRC II (фирма-производитель - PERKIN-ELMER SCIEX), масс-спектрометры высокого разрешения ELEMENT (фирма Thermo Finnigan) и AXIOM (Thermo Elemental), а также по одному прибору VG PQ ExCell CCT и VG X7 (фирмы Thermo Elemental).

Разработанные с помощью этих приборов методики анализа позволяют решать различные аналитические задачи, стоящие перед аналитическими службами ЦЗЛ. Приоритетными задачами являются: определение примесей в урановых материалах, согласно требованиям спецификаций ASTM на обогащенный (C996-96) и природный (C787-96) гексафторид урана, определение содержания урана и его изотопов в пробах вакуумного масла и различных объектах окружающей среды.

Таблица 1

Методики, разработанные в ЦЗЛ УЭХК с использованием масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой

Объект анализа	Характеристика методики. Номер инструкции	Определяемые компоненты	Диапазон определяемых содержаний	Погрешность анализа
1	2	3	4	5
Урановые материалы (гексафторид урана, тетрафторид урана, закись-окись урана)	Химико-масс-спектрометрическая методика, основанная на отделении урана от примесей методом распределительной хроматографии с обращенной фазой на колонке, заполненной порошкообразным фторопластом с нанесенным на его поверхность ТБФ. Элюат анализируется на масс-спектрометре с ИСП. ОИ 001.476-99	V, Cr, Mo, W, Ti, Zr, Pb, Bi, Sn, Ru, Ag, Li, Be, Mg, Mn, Co, Ni, Cd, Cu, Nb, Sb, Ta, As, Re, Na; K, Fe, Zn, Al, Ca;	0,1 – 50 мкг/г урана 2 – 50 мкг/г урана	Погрешность определения лежит в диапазоне 15–25 отн. % для разных элементов
	Прямое ИСП-МС определение бора в урансодержащих растворах с концентрацией 1 г урана/л. В качестве внутреннего стандарта используется Ве. Проект методики	В	0,3 – 100 мкг/г урана	13 отн. %
	Методика ИСП-МС определения Тс-99 в урановых материалах с радиохимической подготовкой проб. Методика основана на экстракции Тс-99 метилэтилкетонотом из урансодержащих растворов и последующем определении содержания Тс-99 методом ИСП-МС. ОИ 001.542-2002	Тс-99	0,5 – 11 нг/г урана	14 отн. %
	Методика ИСП-МС определения Np-237 в урановых материалах с радиохимической подготовкой проб. Методика предусматривает экстракцию Np-237 из урансодержащих растворов при помощи теноилтрифторацетона и последующее определение содержания Np методом ИСП-МС. ОИ 001.466-99	Np-237	0,01 до 0,1 Бк/г урана	20+40 отн. %
	Прямое ИСП-МС определение содержания Th, Dy, Gd, Eu, Sm в урансодержащих растворах ($C_u = 1$ г/л). Проект методики	Th, Dy, Gd, Eu, Sm	0,05 - 50 мкг/г урана	10 отн. %
	ИСП-МС методика определения изотопного состава урана с использованием масс-спектрометра высокого разрешения ОИ 001.539-2002	U-234, U-236, U-235,	$10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-2}$ мас. %. 6+5 мас.%,	$\pm 0,0001$ отн. % 0,056 отн. %

Окончание табл.1

1	2	3	4	5
Вакуумное масло и технологические растворы	Методика ИСП-МС определения содержания изотопов урана-238, урана-235 и общего урана в технологических растворах. ИП 16.667-2002	U-238 U-235	0,05 - 10,0 мг/дм ³ 0,0004 - 0,07 мг/дм ³	20+40 отн. %
	Методика ИСП-МС определения содержания изотопов урана-238, урана-235 и общего урана в пробах вакуумного масла. Методика предусматривает разложение проб масла в микроволновой печи и последующий ИСП-МС анализ полученных растворов на содержание урана и его изотопов. ОИ 001.482-2000	U-238 U-235	0,003 - 0,200 мг/г масла. 0,07 - 1,40 мкг/г масла	Погрешность методики не превышает 23 отн. %
Объекты окружающей среды	ИСП-МС определение содержания примесей в питьевых, природных и очищенных сточных водах. ИП 16.566 -98	Ba, B, Fe; Mo, Cu, Zn, Cr, Se, Al; Pb, Ni, As, Mn, Co; K, Na, Sr; Be Hg Cd Ca	0,05 – 50,0 мг/л 0,005 – 0,5 мг/л 0,001 – 0,5 мг/л 0,5 – 50,0 мг/л 0,0001 – 0,01 мг/л 0,00005–0,005 мг/л 0,0005 – 0,5 мг/л 5,0 – 50,0 мг/л	Погрешность определения лежит в диапазоне 25 – 35 отн. % для большинства элементов
	Методика масс-спектрометрического с ИСП определения примесей в пробах почв, донных отложений и растительности, после микроволнового разложения. ИП 16.602 -2000	Co, Mn, Cu, Ni, Pb, Cr, Zn, Cd, Be, V, Fe, Mo, As, Sr, Hg, U	В зависимости от элемента и определяемой формы (подвижная, общее содержание)	Погрешность определения лежит в диапазоне 25 – 35 отн. % для большинства элементов
	Методика масс-спектрометрического с ИСП определения примесей в пробах атмосферного воздуха. ИП 16.657-2002	Al, Ni, Zn; Pb, Sn, Co; Fe, Na; Mn, Cu, Cr; U, Hg, Cd;	0,05– 50 мкг/м ³ 0,005-5 мкг/м ³ 0,5-50 мкг/м ³ 0,01-10 мкг/м ³ 0,0005-0,5мкг/м ³	Не превышает 25 отн. %
	ИСП-МС методика определения общего содержания урана и его изотопного состава. Проект методики	U U-234, U-236, U-235, U-238	 10 ⁻³ +10 ⁻⁸ мг/л	От 0,2 до 5 отн. % 10 отн. % < 2 отн. %

В таблице приведен перечень методик анализа, разработанных в ЦЗЛ УЭХК и реализованных на масс-спектрометрах с индуктивно связанной плазмой. Большая часть методик

прошла метрологическую аттестацию и оформлена в ранге отраслевых инструкций и инструкций предприятия, которые используются не только на УЭХК, но и на других предприятиях

отрасли. В таблице приводятся также номера инструкций.

Переход от использовавшихся ранее спектральных методов анализа урановых материалов к методам масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой позволил существенно повысить производительность анализов, снизить пределы обнаружения элементов (до 100 раз для ряда элементов) и существенно повысить точность анализов. Разработка и метрологическая аттестация методик выполнения измерений позволяет заявить о создании системы аналитического контроля на основе целого ряда способов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, включающей в себя как анализ товарной продукции и технологических проб, так и прове-

дение экоаналитического контроля.

В целом, постоянная разработка и использование новых методов анализа с использованием новой современной масс-спектрометрической аппаратуры, в том числе разрабатываемой на УЭХК, позволяет не только оперативно контролировать и управлять технологическим процессом разделения изотопов урана, но и проводить контроль обогащенного гексафторида урана на уровне мировых требований, удовлетворяя по качеству контроля все, без исключения, условия зарубежных и отечественных заказчиков. Следует отметить, что за тридцатилетнюю историю осуществления поставок обогащенного гексафторида урана различным зарубежным заказчикам не было ни одной обоснованной рекламации.

* * * * *

METHODS AND EQUIPMENT USED BY UEIP FOR MASS SPECTROMETRY

A.V.Saprygin, V.M.Golik, V.A.Kalashnikov, B.G.Dzhavayev, I.S.Israilevich, O.V.Yelistratov, S.V. Golik, S.A.Trepachev, S.L.Ivanov, D.V.Pirogov

The paper describes MS methods commonly used at Ural Electrochemical Integrated Plant (UEIP) in carrying out both process and final product analysis. The advantage of gas MS over the other existing analytical methods of uranium separation process control is underlined. The description of MS analytical characteristics is given (including the ICP-MS, which is being rapidly developed nowadays) for the methods applied during quality control of the final product, i.e. enriched uranium hexafluoride.
